

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-104966

(43)Date of publication of application : 22.04.1997

(51)Int.Cl.

C23C 14/06
B23B 27/14

(21)Application number : 08-159653

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 20.06.1996

(72)Inventor : KAMIKUBO FUMIO
YASUNAGA TATSUYA
SAI MASANORI
KAWADA KAZUHISA
IKEDA TSUGUMOTO

(30)Priority

Priority number : 07198708 Priority date : 03.08.1995 Priority country : JP

(54) HARD COATING FILM, HARD COATING FILM-COATED MEMBER AND CUTTING TOOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a hard coating film more excellent in wear resistance than a conventional (Ti, Al) (N, C) coating film by specifying the compsn. of multiple nitride, etc., of Ti, Al and M (M is Hf or Zr).

SOLUTION: In this hard coating film of multiple nitride, carbide, boride, carbonitride, boronitride, borocarbide or borocarbonitride of Ti, Al and M, the compsn. of Ti-M-Al is represented by the formula $Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y$ (where $0 < x \leq 0.8$, $0 < y \leq 0.8$ and $x+y < 1$). This hard coating film and a hard coating film of multiple nitride, carbide, boride, carbonitride, boronitride, borocarbide or borocarbonitride of Ti and Al having a compsn. represented by the formula $Ti_{1-z}Al_z$ (where $0 < z \leq 0.8$) may be laminated in two or more layers in total. The thickness of the hard coating films is preferably regulated to 0.1–20 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl. [°]	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	L
B 2 3 B 27/14			B 2 3 B 27/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平8-159653	(71) 出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町 1 丁目 3 番 18 号
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 6 月 20 日	(72) 発明者	上塚 文生 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-198708	(72) 発明者	安永 龍哉 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(32) 優先日	平 7 (1995) 8 月 3 日	(72) 発明者	蔡 政憲 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 明田 莞
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 硬質皮膜及び硬質皮膜被覆部材並びに切削工具

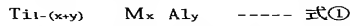
(57) 【要約】

【課題】 従来のTiN 皮膜、TiC 皮膜、TiCN皮膜、(Al, Ti) (N, C) 系皮膜の中で最も耐摩耗性に優れている (Al, Ti) (N, C) 系皮膜よりも耐摩耗性に優れ、高速切削の場合に対応可能な耐摩耗性を有する硬質皮膜を提供する。

【解決手段】 N、C、B、CN、BN、BCまたはCBNの一種をQとしたとき、 $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) Q$ で示される組成〔但し、MはHf、Zrの1種又は2種〕からなり、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.8$ 、 $x + y < 1$ であることを特徴とする硬質皮膜。又、該硬質皮膜或いは $(Ti_{1-x} M_x) Q$ で示される組成からなる硬質皮膜層と、 $(Ti_{1-z} Al_z) Q$ で示される組成〔但し、 $0 < z \leq 0.8$ 〕からなる硬質皮膜層とが、積層されてなることを特徴とする硬質皮膜。

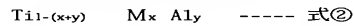
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ti と Al と M (M は Hf、Zr の 1 種又は 2 種) の複合窒化物、複合炭化物、複合ホウ化物、複合炭窒化物、複合ホウ窒化物、複合炭ホウ化物または複合炭窒ホウ化物よりなり、その Ti と M と Al の組成が下記式①で示される組成からなることを特徴とする硬質皮膜。



但し、上記式①において、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.8$ 、 $x + y < 1$ であり、M は Hf、Zr の中の 1 種又は 2 種である。

【請求項 2】 Ti と Al と M (M は Hf、Zr の 1 種又は 2 種) の複合窒化物、複合炭化物、複合ホウ化物、複合炭窒化物、複合ホウ窒化物、複合炭ホウ化物または複合炭窒ホウ化物よりなり、その Ti と M と Al の組成が下記式②で示される組成からなる硬質皮膜層と、Ti と Al の複合窒化物、複合炭化物、複合ホウ化物、複合炭窒化物、複合ホウ窒化物、複合炭ホウ化物または複合炭窒ホウ化物よりなり、その Ti と Al の組成が下記式③で示される組成からなる硬質皮膜層とが、合計で 2 層以上積層されてなることを特徴とする硬質皮膜。



但し、上記式②において、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ 、 $x + y < 1$ であり、M は Hf、Zr の中の 1 種又は 2 種である。



但し、上記式③において、 $0 < z \leq 0.8$ である。

【請求項 3】 膜厚が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 1 又は 2 記載の硬質皮膜。

【請求項 4】 金属 Ti 又は Ti の窒化物又は Ti の炭窒化物が、請求項 1、2 又は 3 記載の硬質皮膜と基材との間に存在することを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 5】 超硬合金または高速度工具鋼の表面に形成された請求項 1、2、3 又は 4 記載の硬質皮膜。

【請求項 6】 請求項 1、2、3 又は 4 記載の硬質皮膜を被覆されて有する硬質皮膜被覆部材。

【請求項 7】 請求項 1、2、3 又は 4 記載の硬質皮膜を少なくとも切削刃先に被覆されて有することを特徴とする切削工具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬質皮膜に関し、詳細には、耐摩耗性に優れた硬質皮膜に関し、特に、旋削加工、フライス加工、切削加工、穿孔加工等の加工に使用される工具や金型の耐摩耗性硬質皮膜として好適な硬質皮膜に関する技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】 超硬合金 (WC-Co 系統結合合金) 又は高速度工具鋼 (ハイス) 等の耐摩耗性部材を製作する場合、耐摩耗性等の性能をより優れたものとするを目的として、それらの基材表面に金属の窒化物や炭化物よりな

る耐摩耗性皮膜を形成することが行われている。

【0003】 かかる耐摩耗性皮膜としては、TiN 皮膜や TiC 皮膜が汎用され、それらはアーキオンプレーティング法やスパッタリング法により形成されている。この TiN 皮膜と TiC 皮膜とを比較すると、TiN 皮膜は TiC 皮膜よりも耐熱性 (高温耐酸化性) に優れており、切削時の加工熱や摩擦熱によって昇温する工具すくい面のクレータ摩耗から保護する機能を発揮するが、TiC 皮膜に比べて低硬度であるため、被削材と接する逃げ面に発生するフランク摩耗に対してはむしろ脆弱であり、フランク摩耗に対しては TiC 皮膜の方が高い耐久性を示す。そこで、最近ではクレータ摩耗とフランク摩耗を共に抑制する TiCN の硬質皮膜が実用化されている。

【0004】 ところで、近年、切削工程の省力化や省エネルギー化及び生産性向上に伴い、切削速度の一層の高速化が要望されており、高切り込み或いは高送り等の重切削が行われる状況にある。このように切削条件がより過酷化する傾向にあるため、前記 TiN 皮膜、TiC 皮膜、TiCN 皮膜ではこの要請に応えきれなくなっている。即ち、TiN 皮膜、TiC 皮膜又は TiCN 皮膜を有する切削工具で高速切削を行った場合、高温で皮膜内の Ti が酸化することにより皮膜が劣化し、摩耗が非常に激しい。

【0005】 そこで、硬質皮膜の特性 (機能) をより向上すべく、TiN や TiC 或いは TiCN に Ti、N、C 以外の第 3、第 4 元素を添加することが試みられており、その元素として Al を添加した Ti と Al の複合窒化物固溶体 [(Ti, Al)N]、複合炭化物固溶体 [(Ti, Al)C] 或いは複合炭窒化物固溶体 [(Ti, Al)(N, C)] よりなる硬質皮膜 (以降、これらを総称して (Ti, Al)(N, C) 系皮膜という) が提案されている (特公平 4-53642、特公平 5-67705 号公報)。この (Ti, Al)(N, C) 系皮膜は、耐熱性 (高温耐酸化性) 及び硬度を向上するために Al を添加したものであり、高温で Al が選択的に酸化し、保護皮膜となって該皮膜下の皮膜の酸化を抑制し、それにより耐熱性が向上している。しかしながら、 800°C 程度で TiN 皮膜の場合と同様に皮膜が劣化し、そのため刃先温度が 1000°C 以上となるといわれる高速切削には不適であって対応できず、皮膜の硬度も Hv 2500 程度とあまり高くはないため、更に性能 (特に耐摩耗性) を改善した硬質皮膜が必要となっている。

【0006】

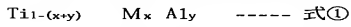
【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる事情に着目してなされたものであって、その目的は前記従来の TiN 皮膜、TiC 皮膜、TiCN 皮膜、(Ti, Al)(N, C) 系皮膜での問題点を解消し、これら従来の皮膜の中で最も耐摩耗性に優れている (Ti, Al)(N, C) 系皮膜よりも耐摩耗性に優れた硬質皮膜を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明に係る硬質皮膜は請求項 1～5 記載の硬質皮膜としており、それは次のような構成としたものであ

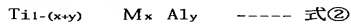
る。

【0008】即ち、請求項1記載の硬質皮膜は、TiとAlとM（MはHf、Zrの1種又は2種）の複合窒化物、複合炭化物、複合ホウ化物、複合炭窒化物、複合ホウ窒化物、複合炭ホウ化物または複合炭窒ホウ化物よりなり、そのTiとMとAlの組成が下記式①で示される組成からなることを特徴とする硬質皮膜である（第1発明）。



但し、上記式①において、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.8$ 、 $x + y < 1$ であり、MはHf、Zrの中の1種又は2種である。

【0009】請求項2記載の硬質皮膜は、TiとAlとM（MはHf、Zrの1種又は2種）の複合窒化物、複合炭化物、複合ホウ化物、複合炭窒化物、複合ホウ窒化物、複合炭ホウ化物又は複合炭窒ホウ化物よりなり、そのTiとMとAlの組成が下記式②で示される組成からなる硬質皮膜層と、TiとAlの複合窒化物、複合炭化物、複合ホウ化物、複合炭窒化物、複合ホウ窒化物又は複合炭窒ホウ化物よりなり、そのTiとAlの組成が下記式③で示される組成からなる硬質皮膜層とが、合計で2層以上積層されてなることを特徴とする硬質皮膜である（第2発明）。



但し、上記式②において、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ 、 $x + y < 1$ であり、MはHf、Zrの中の1種又は2種である。上記式③において $0 < z \leq 0.8$ である。

【0010】請求項3記載の硬質皮膜は、膜厚が0.1～20 μm である請求項1又は2記載の硬質皮膜である（第3発明）。請求項4記載の硬質皮膜は、金属Ti、Tiの窒化物またはTiの炭窒化物が、請求項1、2又は3記載の硬質皮膜と基材との間に存在することを特徴とする硬質皮膜である（第4発明）。請求項5記載の硬質皮膜は、超硬合金（WC-Co系焼結合金）または高速度工具鋼（ハイス）の表面に形成された請求項1、2、3又は4記載の硬質皮膜である（第5発明）。

【0011】又、請求項6記載の硬質皮膜被覆部材、請求項7記載の切削工具としており、それは次のような構成としたものである。即ち、請求項6記載の硬質皮膜被覆部材は、請求項1、2、3又は4記載の硬質皮膜を被覆されて有する硬質皮膜被覆部材である（第6発明）。請求項7記載の切削工具は、請求項1、2、3又は4記載の硬質皮膜を少なくとも切削刃先に被覆されて有することを特徴とする切削工具である（第7発明）。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る硬質皮膜は、例えばアーケイオンプレーティング法やスパッタリング法等により得られる。この硬質皮膜は、前記の如き組成を有し、耐熱性（高温耐酸化性）に優れ、又、硬度が高く、そのため、従来の皮膜の中で最も耐摩耗性に優れている

(Al,Ti)(N,C)系皮膜よりも耐摩耗性に優れ、高速切削の場合に対応可能な耐摩耗性を有する。

【0013】この詳細を以下説明する。

【0014】切削速度の一層の高速化や高切り込み或いは高送り等の重切削に対応するために、硬質皮膜として提案されている前記従来の(Ti,Al)(N,C)系皮膜をベースとし、TiとAlの複合窒化物[(Ti,Al)N]等の(Ti,Al)(N,C)に様々な元素を添加し、皮膜性能を評価した結果、Hf及び/又はZr（以下、Mという）を含有させる（即ち、(Ti,Al,M,Al)(N,C)系皮膜とする）ことにより、硬度が向上してビッカース硬度でHv3500以上となり、また、耐熱性（高温耐酸化性）が向上して1000℃を優に超え（1000℃超でも劣化が生じなくなり）、そのため、従来の(Ti,Al)(N,C)系皮膜よりも耐摩耗性が向上し、高速切削の場合に対応可能な耐摩耗性を有することができるようになり、そして、このときM（Hf、Zrの1種又は2種）の含有量はTi、M及びAl中に占めるMの割合として80at%以下、Alの含有量はTi、M及びAl中に占めるAlの割合として80at%以下にするとよいことがわかった。

【0015】このような耐熱性及び硬度の向上の原因については明らかではないが、MがHfであるときの窒化物系[(Ti,M,Al)N]で代表して説明すると、この膜はTi-N-HfN-AlNを端組成[(TiN)_{1-(x+y)}-(HfN)_x-(AlN)_y]とする固溶体であることから、TiN格子中のTiがAlとHfで置換することにより価電子分布等が変化して、上記のような耐熱性及び硬度向上効果が現れたと推測される。即ち、価電子分布と硬度との関係はTiとNbの複合炭化物[(Ti,Nb)C]等については既に報告されており（Surface and Coatings Technology, 33 (1987) 91-103）、かかる価電子分布等の変化が関係しているものと考えられる。

【0016】本発明（第1発明）はかかる知見に基づきなされたものであり、第1発明に係る硬質皮膜は、前記の如く、TiとAlとM（MはHf、Zrの1種又は2種）の複合窒化物、複合炭化物、複合ホウ化物、複合炭窒化物、複合ホウ窒化物、複合炭ホウ化物または複合炭窒ホウ化物よりなり、そのTiとMとAlの組成がTi_{1-(x+y)}M_xAl_y（但し、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.8$ 、 $x + y < 1$ 、MはHf、Zrの中の1種又は2種）で示される組成からなるようにしている。

【0017】この硬質皮膜は、即ち、(Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y)N、(Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y)C、(Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y)B、(Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y)CN、(Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y)BN、(Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y)BC、又は、(Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y)CBNで示される組成からなり、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.8$ 、且つ $x + y < 1$ であることを特徴とするものである。ここで、N、C、B、CN、BN、BC又はCBNをQとすると、この硬質皮膜は(Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y)Qで示される組成からなり、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.8$ 、且つ $x + y < 1$ であることを特徴とする

ものである。尚、 $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) : Q$ は、1 : 1であるとは限らず、1 : 約1の場合も含まれ、例えば、1 : 0.90や、1 : 1.10の場合もある。

【0018】換言すれば、TiとMとAlの複合窒化物、複合炭化物、複合ホウ化物、複合炭窒化物、複合ホウ窒化物、複合炭ホウ化物または複合炭窒ホウ化物〔即ち $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) Q$ 〕よりなり、このTi、M及びAl中に占めるMの割合が80at%以下（0%を含まず）、Alの割合が80at%以下（0%を含まず）であることを特徴とする硬質皮膜である。

【0019】従って、第1発明に係る硬質皮膜は、前記知見と照合するに、耐熱性（高温耐酸化性）に優れ、又、硬度が高く、そのため、従来の皮膜の中で最も耐摩耗性に優れている $(Ti, Al)(N, C)$ 系皮膜よりも耐摩耗性に優れ、高速切削の場合に対応可能な耐摩耗性を有するものであることがわかる。

【0020】ここで、Ti、M及びAl中に占めるM及びAlの割合をそれぞれ80at%以下（0%を含まず）、即ち $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) Q$ でのx及びyを $0 < x \leq 0.8$ 、且つ $0 < y \leq 0.8$ としているのは、x及び/又はyを0.8超とすると、硬度が TiN 並みのHv2000程度に低下し、又、耐熱性も低下し、その結果、耐摩耗性が低下して不十分となり、一方、x及び/又はyを0とするとM及び/又はAlが含有されず、M及びAl添加による耐摩耗性の向上が図れなくなって耐摩耗性が不十分となるからである。尚、 $x + y < 1$ としているのは、 $x + y \geq 1$ とすると $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) Q$ の組成が成立しなくなるからである。

【0021】このようにx及び/又はyを0.8超とすると、硬度及び耐熱性が低下し、そのため耐摩耗性が低下して不十分となる原因については、次のように考えられる。先述のように $TiAlN$ 等にM金属を添加すると価電子分布が変化して硬度向上や耐熱性向上効果が得られるが、M組成のxが0.8を超えると、この効果は再び小さくなり、M窒化物(MN)の価電子分布に戻ってしまうことが推察される。このことが原因と考えられる。又、Al量が増大し、yが0.8を超えたときに結晶系がNaCl型（B1構造）から AlN の通常の結晶系であるZnS型（ウルツァイト型）へ変化するので、yを0.8超にすると、かかる結晶系の変化によっても硬度が下降し、更に耐熱性も悪くなるものと考えられる。

【0022】尚、上記x及びyについては、特に、 $0.05 < x \leq 0.7$ 、 $0 < y \leq 0.7$ にすることが望ましい。そうすると、より硬度が高くなって耐摩耗性が向上するからである。更に、かかる硬度上昇、耐摩耗性の向上の点から、 $0.1 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.3$ にすることがより望ましい。

【0023】以上の如く第1発明に係る硬質皮膜は耐摩耗性に優れ、連続切削における耐摩耗性に優れているが、断続切削等の場合、皮膜が欠けることがまれに生じ

る。これは、第1発明に係る硬質皮膜は高硬度であるために靱性が犠牲になっており、特に断続切削等の場合には、衝撃負荷が大きいので、皮膜の靱性が耐えられなくなることが原因と考えられる。そこで、かかる点を考慮して上記皮膜の欠けを防止すべく研究を行った。その結果、第1発明に係る硬質皮膜〔 $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) Q$ 〕あるいは $(Ti_{1-x} M_x) Q$ で示される組成からなる硬質皮膜、すなわち、 $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) Q$ で示される組成からなる硬質皮膜（但し、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ 、且つ、 $x + y < 1$ ）と、高硬度ではないものの靱性のある $(Ti_{1-z} Al_z) Q$ で示される組成からなる硬質皮膜（但し、 $0 < z \leq 0.8$ ）とを積層することにより、上記皮膜の欠けを防止することができるようになり、しかも殆どの場合に（ $y = 0$ の場合を除き）第1発明の場合とほぼ同等の耐摩耗性を確保し得ることがわかった。尚、 $y = 0$ の場合でも第1発明の場合に比べると耐摩耗性が少し低下するものの、従来の皮膜の中で最も耐摩耗性に優れている $(Ti, Al)(N, C)$ 系皮膜に比べると極めて耐摩耗性に優れている。

【0024】本発明（第2発明）はかかる知見に基づきなされたものであり、第2発明に係る硬質皮膜は、 $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) Q$ 〔但し、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ 、且つ $x + y < 1$ 〕で示される組成からなる硬質皮膜層（以下、硬質皮膜層Aという）と、 $(Ti_{1-z} Al_z) Q$ 〔但し、 $0 < z \leq 0.8$ 〕で示される組成からなる硬質皮膜層（以下、硬質皮膜層Bという）とが、合計で2層以上積層されてなるようにしている。

【0025】従って、第2発明に係る硬質皮膜は、断続切削等の場合における皮膜の欠けが生じず、しかも $y = 0$ の場合を除き第1発明の場合とほぼ同等の耐摩耗性を有することができ、 $y = 0$ の場合でも $(Ti, Al)(N, C)$ 系皮膜に比べ極めて優れた耐摩耗性を有することができる。

【0026】ここで、 $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) Q$ でのx及びyを $0 < x \leq 0.8$ 、且つ $0 \leq y \leq 0.8$ としているのは、x及び/又はyが0.8超では硬度及び耐熱性の低下により耐摩耗性が低下して不十分となるからである。尚、xを0とするとMが含有されず、耐摩耗性が不十分となるので、 $x > 0$ とする必要があるが、Alについてはそれが含有されない場合でも $(Ti, Al)(N, C)$ 系皮膜に比べ極めて優れ、十分な耐摩耗性を確保し得るので、 $y = 0$ の場合も含めている。 $(Ti_{1-z} Al_z) Q$ でのzを $0 < z \leq 0.8$ としているのは、zを0.8超にすると、皮膜の構造がNaCl型（B1構造）からZnS型（ウルツァイト型）に変化し、それにより皮膜が軟質化し、ひいては耐摩耗性が低下して不十分となるからである。尚、 $(Ti_{1-z} Al_z) : Q$ は、 $(Ti_{1-(x+y)} M_x Al_y) : Q$ の場合と同様、1 : 1であるとは限らず、1 : 約1の場合も含まれ、例えば1 : 0.90や1 : 1.10の場合もある。

【0027】このように第2発明に係る硬質皮膜は、硬質皮膜層Aと硬質皮膜層Bとが積層されてなり、それに

より、断続切削等の場合における皮膜の欠けが生じず、しかも第1発明の場合とほぼ同等の耐摩耗性を有することができる。これは、硬質皮膜層A及び硬質皮膜層Bの各々の長所が相互作用し、相乗効果を最大に発揮するためと考えられる。

【0028】即ち、硬質皮膜層Bは硬度がHv2600程度であって硬質皮膜層Aよりも低いが、それ故に、韌性に優れ、又、耐熱性が約800℃であって優れている。一方、硬質皮膜層Aは、 $y=0$ の場合を除き、第1発明に係る硬質皮膜と同様のものである。硬度がHv3500以上であり、極めて高く、又、耐熱性が1000℃を優に超えて著しく高く、そのため、従来の皮膜の中で最も耐摩耗性に優れている(Ti,Al)(N,C)系皮膜よりも耐摩耗性に優れている。但し、硬度が高い分、韌性が犠牲になっている。かかる硬質皮膜層Aと硬質皮膜層Bとが積層されると、その積層皮膜の全体は複合材料であり、硬質皮膜層Aの高硬度及び高耐熱性による優れた耐摩耗性と、硬質皮膜層Bの優れた韌性を兼ね備えたものとなり、それらの相乗効果が発揮され、そのため、積層皮膜は全体として韌性が向上して断続切削等の場合でも欠けが生じなくなり、又、硬質皮膜層A(即ち第1発明に係る硬質皮膜)とはほぼ同等の耐摩耗性を有することができる。更に、積層効果により硬度がHv4000近くになることもあり、この場合は第1発明に係る硬質皮膜よりも耐摩耗性が向上する。

【0029】尚、 $y=0$ の場合、硬質皮膜層Aは、 $(Ti_{1-x}M_x)_Q$ で示される組成からなり、Alが含有されない。耐熱性は約700℃と低いが、硬度がHv3000以上であり、硬質皮膜層Bよりも極めて高く、そのため(Ti,Al)(N,C)系皮膜よりも耐摩耗性に優れている。従って、かかる硬質皮膜層Aと硬質皮膜層Bとの積層皮膜は、前記積層皮膜の場合よりは耐摩耗性が少し低下するものの、硬質皮膜層BがAlを含有しているために耐熱性に優れているので、(Ti,Al)(N,C)系皮膜に比べると極めて耐摩耗性に優れている。又、前記積層皮膜の場合と同様、硬質皮膜層Bの優れた韌性を兼ね備えているために韌性が向上して断続切削等の場合でも欠けが生じない。

【0030】ここで、硬質皮膜層AとBとが合計で2層以上積層されていること、即ち、硬質皮膜層Aが1層以上であると共に硬質皮膜層Bが1層以上であることが必要であるが、これらを充たしていれば積層数は特に限定されない。基材への積層の順序については、限定されず、積層の順序にかかわらず上記の如き優れた特性が得られる。基材が超硬合金または高速度工具鋼の場合、これらに対して硬質皮膜層AもBも密着性が極めて優れているので、積層の順序はどちらの硬質皮膜層からでもよい。

【0031】本発明(第1～2発明)に係る硬質皮膜の膜厚については、特に限定されるものではないが、耐摩耗性及び耐熱性(耐酸化性)の両方が要求される工具等

の部材に該硬質皮膜をコーティングして用いる場合は、膜厚0.1 μm 以上にすることが望ましい。それは、耐酸化性においては該硬質皮膜が均一にコーティングされれば膜厚0.1 μm 未満でも効果はあるものの、膜厚0.1 μm 未満では耐摩耗性付与効果があり発揮されなくなり、耐摩耗性が不充分となる可能性があるからである。一方、膜厚20 μm 超では膜厚を厚くする割には耐摩耗性及び耐酸化性の向上効果が少なく、又、コーティング時間が長くなって生産性が低下することから、20 μm 以下にすることが望ましい(第3発明)。

【0032】本発明に係る硬質皮膜は基材との密着性に優れているが、この基材と硬質皮膜との間に金属Ti又はTiの窒化物又はTiの炭窒化物を存在させると、より密着性が向上して剥離が確実に生じないものとなる。即ち、基材表面に金属Ti、Tiの窒化物又はTiの炭窒化物をアンダーコートし、その上に本発明に係る硬質皮膜を被覆すると、密着性がさらに向上してよい(第4発明)。

【0033】又、本発明に係る硬質皮膜がコーティングされる基材については、特に限定されるものではなく、用途や必要性に応じて種々の基材を使用でき、例えば工具の分野において種々の工具基材表面に形成して用いることができるが、工具基材としては超硬合金または高速度工具鋼(ハイス)を用いることが望ましい(第5発明)。それは、本発明皮膜は特に超硬合金及び高速度工具鋼に対して密着性が非常によいからである。

【0034】本発明に係る硬質皮膜の基材表面へのコーティングは、比較的低温条件で行うことができ、カソードを蒸発源とするアーク放電によって金属成分をイオン化するイオンプレーティング法やスパッタリング法、あるいはイオン注入法等に代表されるPVD法によって行うことができる。これらの中、アークイオンプレーティング法の内容を説明すると、カソードを蒸発源とするアーク放電によってイオン化した金属成分(Ti, M, Al)をN₂ガス又はN₂/CH₄、N₂/CH₄/BF₃混合ガス等の雰囲気中で反応させ、バイアス電圧を印加した基材表面にデポジットさせる。このとき、カソードとしてはTiとMとAlをそれぞれ個別に使用してもよいが、目的組成そのものからなるTi_{1-(x+y)}M_xAl_yをカソード(ターゲット)とすれば、皮膜組成のコントロールが容易であるという利点がある。この場合、Ti_{1-(x+y)}M_xAl_yの蒸発は数十アンペア以上の大電流域で行われ、そのためカソード物質組成(Ti_{1-(x+y)}M_xAl_y)と皮膜組成のずれは殆ど生じず、しかもイオン化効率が高くて反応性に富み、基材にバイアス電圧を印加することによって密着性の優れた皮膜が得られる。

【0035】以上のように本発明に係る硬質皮膜は耐摩耗性に優れているので、かかる硬質皮膜を被覆した硬質皮膜被覆部材や切削工具は耐摩耗性に優れている(第6～7発明)。尚、後者の切削工具の場合、少なくとも切削刃先に被覆すればよい。

【0036】

【実施例】

(実施例 1) カソードアーク方式イオンプレーティング装置を用い、そのカソード電極として $Ti_{1-(x+y)} Hf_x Al_y$ (但し、 x, y :種々変化) のターゲットを取り付け、一方、該装置の基板(基材)ホルダーに基材として超硬合金(WC-10%Co系焼結合金)製の切削チップを取り付けた。又、該装置には、皮膜形成状態の均一性を確保するための基板回転機構及びヒータを設けた。

【0037】そして、上記ヒータによって基材(チップ)を 400℃ に加熱保持した状態で基材に -70V のバイアス電圧を印加し、装置内に高純度 N_2 、 CH_4 、 BF_3 ガスまたは N_2/CH_4 、 N_2/BF_3 、 CH_4/BF_3 、 $N_2/CH_4/BF_3$ 混合ガスを導入した上で 3×10^{-2} Torr の雰囲気とし、アーク放電を開始して基材表面に膜厚 $20 \mu m$ の成膜を行った。このようにして得られた皮膜の組成を表 1~2 (No.1~19、22~40) に示す。この中、No.1~9、16~19、22~30、37~40 のものは本発明 (M=Hf) の実施例に係る硬質皮膜であり、No.10~15、31~36 は比較例に係る皮膜である。

【0038】更に、比較のため、カソード(ターゲット)に Ti 又は $Al_{0.6} Ti_{0.4}$ を用い、かかる点を除き上記と同様の装置及び方法により、 TiN 皮膜及び $(Al_{0.6} Ti_{0.4})N$ 皮膜を形成した。それら皮膜の組成を表 1~2 に示す (No.20、21、41、42)。

【0039】このようにして皮膜形成された切削チップを用いて、次の 2 種類の条件で旋削試験を行った。その試験結果を表 1~2 に示す。

- ① 被削材: S45C、切削速度: 170m/min、送り速度: 0.25mm/rev、切り込み: 1mm、切削時間: 25分
- ② 被削材: SKD11、切削速度: 150m/min、送り速度: 0.2mm/rev、切り込み: 2mm、切削時間: 25分

【0040】表 1~2 から明らかなように、比較例に係る皮膜を有する切削チップに比べて第 1 発明 (M=Hf) の実施例に係る皮膜を有する切削チップは、いずれも逃げ面摩耗幅(フランク摩耗量)及びすくい面摩耗深さ(クレータ摩耗量)が極めて少なく、耐摩耗性に非常に優れている。

【0041】(実施例 2) 皮膜の耐酸化性を調べるために基材として白金板を用い、基材表面に形成する皮膜の厚みを $15 \mu m$ とし、これらの点を除き実施例 1 と同様の装置及び方法により、表 3 に示す組成の皮膜を形成した。この中、No.43~51、58~61 のものは第 1 発明 (M=Hf) の実施例に係る硬質皮膜であり、No.52~57、62、63 は比較例に係る皮膜である。

【0042】このようにして皮膜形成された白金板について、その皮膜の耐酸化性を調べるため、熱天秤装置を用いて昇温範囲: 室温~1200℃、昇温速度: 10℃/min、雰囲気ガス: 乾燥空気、雰囲気ガスの流量: 150cc/min の条件で酸化試験を行った。そして、昇温過程で生じる

急激な重量増加点での温度を酸化開始温度と定め、それを求めた。その結果を表 3 に示す。又、皮膜のビッカース硬度(荷重 50g)を測定した。その結果を表 3 に併記して示す。

【0043】表 3 から明かなように、比較例に係る皮膜は TiN 皮膜では約 600℃ で、 $(Al, Ti)N$ 皮膜では約 800℃ で酸化が始まるのに対し、第 1 発明 (M=Hf) の実施例に係る皮膜はいずれも酸化開始温度が高く、高温耐酸化性に優れている。

【0044】(実施例 3) カソード電極として $Ti_{1-(x+y)} Zr_x Al_y$ (但し、 x, y :種々変化) のターゲットを用い、この点を除き実施例 1 と同様の装置及び方法により、表 4 に示す組成の皮膜を形成した。又、比較のため、カソードに Ti 又は $AlTi$ を用い、上記と同様の条件で TiN 皮膜、 $TiCN$ 皮膜及び $(Al, Ti)N$ 皮膜を形成した。

【0045】このようにして皮膜形成された工具チップを用いて、実施例 1 と同様の条件で切削試験を行った。その試験結果を表 4 に示す。表 4 から明らかな如く、比較例に係る皮膜を有する切削チップに比べて第 1 発明 (M=Zr) の実施例に係る皮膜を有する切削チップは、

いづれも耐摩耗性に非常に優れている。
【0046】更に、膜厚、基材及びアンダーコートの影響を調べた。その結果を表 5~7 に示す。表 5 から、膜厚については $0.1 \sim 20 \mu m$ の場合に特に耐摩耗性が優れて最適であることがわかる。表 6 から、基材については $SiAlON$ やサーメットの場合に比べて超硬や高速度鋼の場合の方が密着性に優れて適していることがわかる。表 7 から、 Ti 、 TiN 、 $TiCN$ を基材と皮膜との間に付与すると、密着性が更に向上していることがわかる。

【0047】(実施例 4) 第 1 カソード電極として $Ti_{1-z} Al_z$ (但し z : 変化)、第 2 カソード電極として $Ti_{1-(x+y)} Hf_x Al_y$ (但し x, y : 種々変化) のターゲットを用い、この点を除き実施例 1 と同様の装置及び方法により、先ず、 $(Ti_{0.4} Al_{0.6})N$ または $(Ti_{0.1} Al_{0.9})BCN$ 皮膜層(硬質皮膜層 B に該当)を形成した後、次に、その上に表 8~10 に示す組成の皮膜層(硬質皮膜層 A に該当)を形成した。但し、膜厚は硬質皮膜層 B で $5 \mu m$ 、硬質皮膜層 A で $5 \mu m$ 、合計で $10 \mu m$ となるようにした。硬質皮膜層 B は表 8 及び 10 では $(Ti_{0.4} Al_{0.6})N$ 、表 9 では $(Ti_{0.1} Al_{0.9})BCN$ である。更に、比較のため、第 2 カソード電極として上記 $Ti_{1-(x+y)} Hf_x Al_y$ に代えて Ti 又は $TiAl$ 或いは $TiHf$ を用い、この点を除き上記と同様の条件で上記と同様の硬質皮膜層 B の上に膜厚 $5 \mu m$ の TiN 皮膜、 $TiCN$ 皮膜又は $(Ti, Al)N$ 皮膜を形成した。

【0048】このようにして皮膜が積層され形成された切削チップを用いて、実施例 1 と同様の条件で切削試験を行った。その試験結果を表 8~10 に示す。表 8~10 から明らかな如く、比較例に係る皮膜を有する切削チップに比べ、硬質皮膜層 B 及び硬質皮膜層 A が積層された第 2 発明 (M=Hf) の実施例に係る皮膜を有する切削チッ

ブは、いずれも耐摩耗性に非常に優れている。

【0049】更に、膜厚、基材及びアンダーコートの影響を調べた。その結果を表11～13に示す。表11から、膜厚については0.1～20μmの場合に特に耐摩耗性が優れて最適であることがわかる。表12から、基材については超硬や高速度鋼の場合の方が密着性に優れて適していることがわかる。表13から、Ti、TiN、TiCNを基材と皮膜との間に付与すると、密着性が更に向上していることがわかる。

【0050】（実施例5）第2カソード電極として前記実施例4での $Ti_{1-(x+y)} Hf_x Al_y$ のターゲットに代えて $Ti_{1-(x+y)} Zr_x Al_y$ （但し x, y ：種々変化）のターゲットを用い、この点を除き実施例4と同様の装置及び方法により、先ず $(Ti_{0.4} Al_{0.6})N$ 又は $(Ti_{0.1} Al_{0.9})BCN$ 皮膜層（硬質皮膜層Bに該当）を形成した後、次にその上に表14～16に示す組成の皮膜層（硬質皮膜層Aに該当）を形成した。尚、膜厚は実施例4の場合と同様である。硬質皮膜層Bは表14及び16では $(Ti_{0.4} Al_{0.6})N$ 、表15では $(Ti_{0.1} Al_{0.9})BCN$ である。更に、比較のため、第2カソード電極として上記 $Ti_{1-(x+y)} Zr_x Al_y$ に代えてTi、TiAl又はTiZrを用い、この点を除き上記と同様の条件で

上記と同様の硬質皮膜層Bの上に膜厚5μmのTiN皮膜、TiCN皮膜、 $(Ti, Al)N$ 皮膜又は $(Ti, Zr)N$ 皮膜を形成した。

【0051】このようにして皮膜が積層され形成された工具チップを用いて、実施例1と同様の条件で切削試験を行った。その試験結果を表14～16に示す。表14～16から明らかな如く、比較例に係る皮膜を有する工具チップに比べ、硬質皮膜層B及び硬質皮膜層Aが積層された第2発明（ $M=Zr$ ）の実施例に係る皮膜を有する工具チップは、いずれも耐摩耗性に非常に優れている。

【0052】更に、膜厚、基材及びアンダーコートの影響を調べた。その結果を表17～19に示す。表17から、膜厚については0.1～20μmの場合に特に耐摩耗性が優れて最適であることがわかる。表18から、基材については超硬や高速度鋼の場合の方が密着性に優れて適していることがわかる。表19から、Ti、TiN、TiCNを基材と皮膜との間に付与すると、密着性が更に向上していることがわかる。

【0053】

【表1】

No	皮膜の組成	逃げ面 摩耗幅 (mm)	すくい面 摩耗深さ (μm)	備考
1	$(Ti_{0.8}, Hf_{0.1}, Al_{0.1})N$	0.03	6	第1発明例 $M=Hf$
2	$(Ti_{0.8}, Hf_{0.3}, Al_{0.1})N$	0.02	3	
3	$(Ti_{0.4}, Hf_{0.4}, Al_{0.3})N$	0.04	4	
4	$(Ti_{0.2}, Hf_{0.5}, Al_{0.3})N$	0.05	5	
5	$(Ti_{0.1}, Hf_{0.8}, Al_{0.1})N$	0.04	5	
6	$(Ti_{0.1}, Hf_{0.1}, Al_{0.8})N$	0.06	4	
7	$(Ti_{0.6}, Hf_{0.3}, Al_{0.1})N$	0.02	3	比較例
8	$(Ti_{0.6}, Hf_{0.3}, Al_{0.1})B$	0.07	8	
9	$(Ti_{0.6}, Hf_{0.3}, Al_{0.1})C$	0.04	7	
10	$(Ti_{0.05}, Hf_{0.9}, Al_{0.05})N$	0.16	20	
11	$(Ti_{0.05}, Hf_{0.05}, Al_{0.9})N$	0.17	19	
12	$(Ti_{0.05}, Hf_{0.9}, Al_{0.05})B$	0.21	24	
13	$(Ti_{0.05}, Hf_{0.05}, Al_{0.9})B$	0.22	23	第1発明例 $M=Hf$
14	$(Ti_{0.05}, Hf_{0.9}, Al_{0.05})C$	0.18	22	
15	$(Ti_{0.05}, Hf_{0.05}, Al_{0.9})C$	0.19	21	
16	$(Ti_{0.6}, Hf_{0.3}, Al_{0.1})NB$	0.07	10	
17	$(Ti_{0.6}, Hf_{0.3}, Al_{0.1})BC$	0.08	11	
18	$(Ti_{0.6}, Hf_{0.3}, Al_{0.1})CN$	0.05	9	比較例
19	$(Ti_{0.6}, Hf_{0.3}, Al_{0.1})BCN$	0.07	11	
20	TiN	0.15	18	
21	$(Al_{0.6}, Ti_{0.4})N$	0.10	12	

注) 被削材 ---- いずれの場合も、S45Cを使用。

【0054】

50 【表2】

No	皮膜の組成	逃げ面 摩耗幅 (mm)	すくい面 摩耗深さ (μm)	備考
22	(Ti _{0.8} , Hf _{0.1} , Al _{0.1})N	0.16	8	第1発 明例 M=Hf
23	(Ti _{0.6} , Hf _{0.3} , Al _{0.1})N	0.05	5	
24	(Ti _{0.4} , Hf _{0.4} , Al _{0.3})N	0.10	6	
25	(Ti _{0.2} , Hf _{0.5} , Al _{0.3})N	0.20	6	
26	(Ti _{0.1} , Hf _{0.8} , Al _{0.1})N	0.15	7	
27	(Ti _{0.1} , Hf _{0.1} , Al _{0.8})N	0.20	5	
28	(Ti _{0.6} , Hf _{0.3} , Al _{0.1})N	0.05	5	
29	(Ti _{0.6} , Hf _{0.3} , Al _{0.1})B	0.30	10	
30	(Ti _{0.6} , Hf _{0.3} , Al _{0.1})C	0.15	9	
31	(Ti _{0.05} , Hf _{0.9} , Al _{0.05})N	0.65	28	比較例
32	(Ti _{0.05} , Hf _{0.05} , Al _{0.9})N	0.70	26	
33	(Ti _{0.05} , Hf _{0.9} , Al _{0.05})B	0.80	32	
34	(Ti _{0.05} , Hf _{0.05} , Al _{0.9})B	0.85	30	
35	(Ti _{0.05} , Hf _{0.9} , Al _{0.05})C	0.75	29	
36	(Ti _{0.05} , Hf _{0.05} , Al _{0.9})C	0.80	27	
37	(Ti _{0.6} , Hf _{0.3} , Al _{0.1})NB	0.25	12	第1発 明例 M=Hf
38	(Ti _{0.6} , Hf _{0.3} , Al _{0.1})BC	0.30	14	
39	(Ti _{0.6} , Hf _{0.3} , Al _{0.1})CN	0.15	10	
40	(Ti _{0.6} , Hf _{0.3} , Al _{0.1})BCN	0.15	10	
41	TiN	0.60	25	比較例
42	(Al _{0.6} , Ti _{0.4})N	0.40	18	

注) 被削材 ---- いずれの場合も、SKD11を使用。

【0055】

【表3】

No	皮膜の組成	酸化開始 温度 (°C)	ビッカース 硬度 (HV)	備考
43	(Ti _{0.8} Hf _{0.1} Al _{0.1})N	900	2700	第1発 明例 M=Hf
44	(Ti _{0.6} Hf _{0.3} Al _{0.1})N	1100	3500	
45	(Ti _{0.4} Hf _{0.4} Al _{0.3})N	950	3200	
46	(Ti _{0.2} Hf _{0.5} Al _{0.3})N	1000	3300	
47	(Ti _{0.1} Hf _{0.8} Al _{0.1})N	1000	3400	
48	(Ti _{0.1} Hf _{0.1} Al _{0.8})N	1100	2800	
49	(Ti _{0.6} Hf _{0.3} Al _{0.1})N	1100	3500	
50	(Ti _{0.6} Hf _{0.3} Al _{0.1})B	850	3400	
51	(Ti _{0.8} Hf _{0.3} Al _{0.1})C	900	3600	
52	(Ti _{0.05} Hf _{0.9} Al _{0.05})N	550	1800	比較例
53	(Ti _{0.05} Hf _{0.05} Al _{0.9})N	750	1600	
54	(Ti _{0.05} Hf _{0.9} Al _{0.05})B	500	1600	
55	(Ti _{0.05} Hf _{0.05} Al _{0.9})B	600	1500	
56	(Ti _{0.05} Hf _{0.9} Al _{0.05})C	500	1900	
57	(Ti _{0.05} Hf _{0.05} Al _{0.9})C	600	1700	
58	(Ti _{0.8} Hf _{0.3} Al _{0.1})NB	950	3600	第1発 明例 M=Hf
59	(Ti _{0.6} Hf _{0.3} Al _{0.1})BC	850	3500	
60	(Ti _{0.8} Hf _{0.3} Al _{0.1})CN	1050	3800	
61	(Ti _{0.8} Hf _{0.3} Al _{0.1})BCN	1000	3700	
62	TiN	600	2000	比較例
63	(Al _{0.6} Ti _{0.4})N	800	2500	

【0056】

【表4】

No	皮膜の組成	耐摩耗性評価結果*		備考
1	(Ti _{0.2} Al _{0.8})N	×	×	比較例
2	TiN	×	×	
3	TiCN	×	×	
4	(Ti _{0.85} Zr _{0.05} Al _{0.01})N	○	○	第1発 明例 M=Zr
5	(Ti _{0.80} Zr _{0.10} Al _{0.10})N	◎	◎	
6	(Ti _{0.45} Zr _{0.45} Al _{0.10})N	◎	◎	
7	(Ti _{0.20} Zr _{0.70} Al _{0.10})N	◎	◎	
8	(Ti _{0.20} Zr _{0.70} Al _{0.10})CN	◎	◎	
9	(Ti _{0.10} Zr _{0.90} Al _{0.10})N	×	×	比較例
10	(Ti _{0.10} Zr _{0.90} Al _{0.10})BN	×	×	
11	(Ti _{0.10} Zr _{0.60} Al _{0.30})N	◎	◎	第1発 明例 M=Zr
12	(Ti _{0.35} Zr _{0.35} Al _{0.30})N	◎	◎	
13	(Ti _{0.60} Zr _{0.10} Al _{0.30})N	◎	◎	
14	(Ti _{0.65} Zr _{0.05} Al _{0.30})N	○	○	
15	(Ti _{0.65} Zr _{0.05} Al _{0.30})CB	○	○	
16	(Ti _{0.10} Zr _{0.40} Al _{0.50})N	◎	◎	第1発 明例 M=Zr
17	(Ti _{0.25} Zr _{0.25} Al _{0.50})N	◎	◎	
18	(Ti _{0.40} Zr _{0.10} Al _{0.50})N	◎	◎	
19	(Ti _{0.45} Zr _{0.05} Al _{0.50})N	○	○	
20	(Ti _{0.45} Zr _{0.05} Al _{0.50})BN	○	○	
21	(Ti _{0.10} Zr _{0.20} Al _{0.70})N	◎	◎	第1発 明例 M=Zr
22	(Ti _{0.15} Zr _{0.15} Al _{0.70})N	◎	◎	
23	(Ti _{0.20} Zr _{0.10} Al _{0.70})N	◎	◎	
24	(Ti _{0.25} Zr _{0.05} Al _{0.70})N	○	○	
25	(Ti _{0.25} Zr _{0.05} Al _{0.70})CN	○	○	
26	(Ti _{0.10} Zr _{0.10} Al _{0.80})N	◎	◎	第1発 明例 M=Zr
27	(Ti _{0.15} Zr _{0.05} Al _{0.80})N	○	○	
28	(Ti _{0.15} Zr _{0.05} Al _{0.80})BCN	○	○	
29	(Ti _{0.05} Zr _{0.05} Al _{0.90})N	×	×	比較例
30	(Ti _{0.05} Zr _{0.05} Al _{0.90})BCN	×	×	

注) * --- (1) ◎ : 耐摩耗性が非常に優れている。
 ○ : 耐摩耗性が優れている。
 × : 耐摩耗性が劣っている。
 (2) 左の欄 : 被削材がS45Cの場合の耐摩耗性。
 右の欄 : 被削材がSKD11 の場合の耐摩耗性。

No	膜厚 〔皮膜の厚み〕 (μm)	耐摩耗性評価結果*		備 考	
		被削材 S45C	被削材 SKD11		
31	0. 0 5	○	○	第 3 発明例	第 1 発 明例 M=2r
32	0. 1	◎	◎		
33	1	◎	◎		
34	5	◎	◎		
35	1 0	◎	◎		
36	2 0	◎	◎		
37	2 5	○	○		

注) * ---- ◎ : 耐摩耗性が非常に優れている。
○ : 耐摩耗性が優れている。

【 0 0 5 8 】

【表 6】

No	基 材	スクラッチ試験におけ る剥離臨界荷重 (N)	備 考	
38	S i A l O N サーメット	1. 5 N		第 1 発 明例 M=Zr
39		0. 5 N		
40	超 硬 高速度鋼	6 N	第 5 発 明例	
41		6 N		

【 0 0 5 9 】

20 【表 7】

No	アンダーコート	スクラッチ試験における剥離臨界荷重 (N)	備 考	
42	なし	6 N		第 1 発 明例 M=2r
43	T i	9 N	第 4 発 明例	
44	T i C N	1 2 N		
45	T i	1 0 N		

【 0 0 6 0 】

【表 8】

No	上層（表面側）皮膜の組成* ¹	耐摩耗性評価結果* ²		備考
1	(Ti _{0.2} Al _{0.8})N	×	×	比較例
2	TiN	×	×	
3	TiCN	×	×	
4	(Ti _{0.85} Hf _{0.05} Al _{0.01})N	◎	◎	第2発 明例 M=Hf
5	(Ti _{0.80} Hf _{0.10} Al _{0.10})N	◎	◎	
6	(Ti _{0.45} Hf _{0.45} Al _{0.10})N	◎	◎	
7	(Ti _{0.20} Hf _{0.70} Al _{0.10})N	◎	◎	
8	(Ti _{0.20} Hf _{0.70} Al _{0.10})CN	◎	◎	
9	(Ti _{0.10} Hf _{0.90} Al _{0.10})N	×	×	比較例
10	(Ti _{0.10} Hf _{0.90} Al _{0.10})BN	×	×	
11	(Ti _{0.10} Hf _{0.50} Al _{0.30})N	◎	◎	第2発 明例 M=Hf
12	(Ti _{0.35} Hf _{0.35} Al _{0.30})N	◎	◎	
13	(Ti _{0.60} Hf _{0.10} Al _{0.30})N	◎	◎	
14	(Ti _{0.65} Hf _{0.05} Al _{0.30})N	◎	◎	
15	(Ti _{0.65} Hf _{0.05} Al _{0.30})CB	◎	◎	
16	(Ti _{0.10} Hf _{0.40} Al _{0.50})N	◎	◎	第2発 明例 M=Hf
17	(Ti _{0.25} Hf _{0.25} Al _{0.50})N	◎	◎	
18	(Ti _{0.40} Hf _{0.10} Al _{0.50})N	◎	◎	
19	(Ti _{0.45} Hf _{0.05} Al _{0.50})N	◎	◎	
20	(Ti _{0.45} Hf _{0.05} Al _{0.50})BN	◎	◎	
21	(Ti _{0.10} Hf _{0.20} Al _{0.70})N	◎	◎	第2発 明例 M=Hf
22	(Ti _{0.15} Hf _{0.15} Al _{0.70})N	◎	◎	
23	(Ti _{0.20} Hf _{0.10} Al _{0.70})N	◎	◎	
24	(Ti _{0.25} Hf _{0.05} Al _{0.70})N	◎	◎	
25	(Ti _{0.25} Hf _{0.05} Al _{0.70})CN	◎	◎	
26	(Ti _{0.10} Hf _{0.10} Al _{0.80})N	◎	◎	第2発 明例 M=Hf
27	(Ti _{0.15} Hf _{0.05} Al _{0.80})N	◎	◎	
28	(Ti _{0.15} Hf _{0.05} Al _{0.80})BCN	◎	◎	
29	(Ti _{0.05} Hf _{0.05} Al _{0.90})N	×	×	比較例
30	(Ti _{0.05} Hf _{0.05} Al _{0.90})BCN	×	×	

注) *1 ---- 下層（基材側）皮膜の組成：(Ti_{0.4}Al_{0.6})N

*2 ---- 表4での（注）*の内容と同様。

【0061】

【表9】

No	上層（表面側）皮膜の組成* ¹	耐摩耗性評価結果* ²		備考
31	(Ti _{0.85} Hf _{0.05} Al _{0.01}) N	○	○	比較例 (第1 発明 例) M=Hf
32	(Ti _{0.80} Hf _{0.10} Al _{0.10}) N	○	○	
33	(Ti _{0.45} Hf _{0.45} Al _{0.10}) N	○	○	
34	(Ti _{0.20} Hf _{0.70} Al _{0.10}) N	○	○	
35	(Ti _{0.20} Hf _{0.70} Al _{0.10}) C	○	○	
36	(Ti _{0.10} Hf _{0.80} Al _{0.30}) N	○	○	
37	(Ti _{0.35} Hf _{0.35} Al _{0.30}) N	○	○	
38	(Ti _{0.60} Hf _{0.10} Al _{0.30}) N	○	○	
39	(Ti _{0.65} Hf _{0.05} Al _{0.30}) N	○	○	
40	(Ti _{0.65} Hf _{0.05} Al _{0.30}) CN	○	○	
41	(Ti _{0.10} Hf _{0.40} Al _{0.50}) N	○	○	比較例 (第1 発明 例) M=Hf
42	(Ti _{0.25} Hf _{0.25} Al _{0.50}) N	○	○	
43	(Ti _{0.40} Hf _{0.10} Al _{0.50}) N	○	○	
44	(Ti _{0.45} Hf _{0.05} Al _{0.50}) N	○	○	
45	(Ti _{0.45} Hf _{0.05} Al _{0.50}) BC	○	○	
46	(Ti _{0.10} Hf _{0.20} Al _{0.70}) N	○	○	
47	(Ti _{0.15} Hf _{0.15} Al _{0.70}) N	○	○	
48	(Ti _{0.20} Hf _{0.10} Al _{0.70}) N	○	○	
49	(Ti _{0.25} Hf _{0.05} Al _{0.70}) N	○	○	
50	(Ti _{0.25} Hf _{0.05} Al _{0.70}) BN	○	○	
56	(Ti _{0.10} Hf _{0.10} Al _{0.80}) N	○	○	比較例
57	(Ti _{0.15} Hf _{0.05} Al _{0.80}) N	○	○	
58	(Ti _{0.15} Hf _{0.05} Al _{0.80}) BCN	○	○	
59	(Ti _{0.2} Al _{0.8})N	×	×	比較例
60	TiN	×	×	
61	TiCN	×	×	

注) *1 ---- 下層（基材側）皮膜の組成：(Ti_{0.1}Al_{0.9})BCN
 *2 ---- 表4での（注）*の内容と同様。

【0062】

【表10】

No	皮膜の組成、及び、層数* ¹	耐摩耗性 評価結果* ²		備考
62	(Ti _{0.4} Al _{0.6})N 単層	×	×	比較例
63	TiN 単層	×	×	
64	TiCN 単層	×	×	
65	(Ti _{0.80} Hf _{0.10} Al _{0.10}) N 単層	○	○	比較例 (第1発 明例) M=Hf)
66	(Ti _{0.10} Hf _{0.60} Al _{0.30}) N 単層	○	○	
67	(Ti _{0.10} Hf _{0.40} Al _{0.50}) N 単層	○	○	
68	(Ti _{0.10} Hf _{0.10} Al _{0.80}) N 単層	○	○	
69	(Ti _{0.20} Hf _{0.70} Al _{0.10}) CN 単層	○	○	
70	下層：(Ti _{0.4} Al _{0.6})N 上層：(Ti _{0.80} Hf _{0.10} Al _{0.10}) N の2層	◎	◎	第2発明 例 M=Hf

注) *1 ---- 膜厚：5 μm
 *2 ---- 表4での（注）*の内容と同様。

【0063】

50 【表11】

No	膜*1の厚み (μm)*1	耐摩耗性評価結果*3		備 考	
71	0.05	○	○	第3発明例	第2発明例 M=Hf
72	0.1	◎	◎		
73	1	◎	◎		
74	5	◎	◎		
75	10	◎	◎		
76	20	◎	◎		
77	25	○	○		

注) #1 ---- 下層: $(\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{N}$ 、
上層: $(\text{Ti}_{0.7}\text{Hf}_{0.2}\text{Al}_{0.1})\text{N}$ の2層膜からなる膜
#2 ---- 2層膜の合計厚み
#3 ---- 表4での(注)*の内容と同様。

【0064】

【表12】

No	基 材*1	スクラッチ試験におけ る剥離臨界荷重 (N)	備 考	
78	SiAlON サーメット	3 N		第2発 明例 M=Hf
79		2 N		
80	超 硬 高速度鋼	8 N	第5発 明例	
81		8 N		

注) #1 ---- 基材上の皮膜: 下層: $(\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{N}$ 、
上層: $(\text{Ti}_{0.7}\text{Hf}_{0.2}\text{Al}_{0.1})\text{N}$ の2層膜からなる膜

【0065】

【表13】

No	アンダーコート ^{*1}	スクラッチ試験における剥離臨界荷重 (N)	備 考	
82	なし	8 N		第2発明例 M=Zr
83	Ti	12 N	第4発明例	
84	TiCN	15 N		
85	TiCZr	13 N		

注) #1 ---- アンダーコート上の皮膜: 下層: $(\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{N}$ 、
上層: $(\text{Ti}_{0.7}\text{Hf}_{0.2}\text{Al}_{0.1})\text{N}$ の2層膜からなる膜

【0066】

【表14】

No	上層（表面側）皮膜の組成* ¹	耐摩耗性評価結果* ²		備考
1	(Ti _{0.2} Al _{0.8})N	×	×	比較例
2	TiN	×	×	
3	TiCN	×	×	
4	(Ti _{0.65} Zr _{0.05} Al _{0.01})N	○	○	第 2 発 明例 M=Zr
5	(Ti _{0.80} Zr _{0.10} Al _{0.10})N	◎	◎	
6	(Ti _{0.45} Zr _{0.45} Al _{0.10})N	◎	◎	
7	(Ti _{0.20} Zr _{0.70} Al _{0.10})N	◎	◎	
8	(Ti _{0.20} Zr _{0.70} Al _{0.10})CN	◎	◎	
9	(Ti _{0.10} Zr _{0.90} Al _{0.10})N	×	×	比較例
10	(Ti _{0.10} Zr _{0.90} Al _{0.10})BN	×	×	
11	(Ti _{0.10} Zr _{0.60} Al _{0.30})N	◎	◎	第 2 発 明例 M=Zr
12	(Ti _{0.35} Zr _{0.35} Al _{0.30})N	◎	◎	
13	(Ti _{0.60} Zr _{0.10} Al _{0.30})N	◎	◎	
14	(Ti _{0.65} Zr _{0.05} Al _{0.30})N	○	○	
15	(Ti _{0.65} Zr _{0.05} Al _{0.30})CB	○	○	
16	(Ti _{0.10} Zr _{0.40} Al _{0.50})N	◎	◎	第 2 発 明例 M=Zr
17	(Ti _{0.25} Zr _{0.25} Al _{0.50})N	◎	◎	
18	(Ti _{0.40} Zr _{0.10} Al _{0.50})N	◎	◎	
19	(Ti _{0.45} Zr _{0.05} Al _{0.50})N	○	○	
20	(Ti _{0.45} Zr _{0.05} Al _{0.50})BN	○	○	
21	(Ti _{0.10} Zr _{0.20} Al _{0.70})N	◎	◎	第 2 発 明例 M=Zr
22	(Ti _{0.15} Zr _{0.15} Al _{0.70})N	◎	◎	
23	(Ti _{0.20} Zr _{0.10} Al _{0.70})N	◎	◎	
24	(Ti _{0.25} Zr _{0.05} Al _{0.70})N	○	○	
25	(Ti _{0.25} Zr _{0.05} Al _{0.70})CN	○	○	
26	(Ti _{0.10} Zr _{0.10} Al _{0.80})N	◎	◎	第 2 発 明例 M=Zr
27	(Ti _{0.15} Zr _{0.05} Al _{0.80})N	○	○	
28	(Ti _{0.15} Zr _{0.05} Al _{0.80})BCN	○	○	
29	(Ti _{0.05} Zr _{0.05} Al _{0.90})N	×	×	比較例
30	(Ti _{0.05} Zr _{0.05} Al _{0.90})BCN	×	×	

注) *1 ---- 下層（基材側）皮膜の組成：(Ti_{0.4}Al_{0.6})N

*2 ---- 表 4 での（注）*の内容と同様。

【0067】

【表 15】

No	上層（表面側）皮膜の組成* ¹	耐摩耗性評価結果* ²		備考
31	(Ti _{0.9} Zr _{0.1})N	×	×	比較例
32	(Ti _{0.5} Zr _{0.5})N	×	×	
33	(Ti _{0.2} Zr _{0.8})N	×	×	
34	(Ti _{0.2} Zr _{0.8})B	×	×	
35	(Ti _{0.2} Zr _{0.8})C	×	×	
36	(Ti _{0.85} Zr _{0.05} Al _{0.01})N	○	○	比較例 (第1発明例) M=Zr
37	(Ti _{0.80} Zr _{0.10} Al _{0.10})N	○	○	
38	(Ti _{0.45} Zr _{0.45} Al _{0.10})N	○	○	
39	(Ti _{0.20} Zr _{0.70} Al _{0.10})N	○	○	
40	(Ti _{0.20} Zr _{0.70} Al _{0.10})C	○	○	
41	(Ti _{0.10} Zr _{0.80} Al _{0.30})N	○	○	
42	(Ti _{0.35} Zr _{0.35} Al _{0.30})N	○	○	
43	(Ti _{0.50} Zr _{0.10} Al _{0.30})N	○	○	
44	(Ti _{0.55} Zr _{0.05} Al _{0.30})N	○	○	
45	(Ti _{0.55} Zr _{0.05} Al _{0.30})CN	○	○	
46	(Ti _{0.10} Zr _{0.40} Al _{0.50})N	○	○	
47	(Ti _{0.25} Zr _{0.25} Al _{0.50})N	○	○	
48	(Ti _{0.40} Zr _{0.10} Al _{0.50})N	○	○	
49	(Ti _{0.45} Zr _{0.05} Al _{0.50})N	○	○	
50	(Ti _{0.45} Zr _{0.05} Al _{0.50})BC	○	○	
51	(Ti _{0.10} Zr _{0.20} Al _{0.70})N	○	○	
52	(Ti _{0.15} Zr _{0.15} Al _{0.70})N	○	○	
53	(Ti _{0.20} Zr _{0.10} Al _{0.70})N	○	○	
54	(Ti _{0.25} Zr _{0.05} Al _{0.70})N	○	○	
55	(Ti _{0.25} Zr _{0.05} Al _{0.70})BN	○	○	
56	(Ti _{0.10} Zr _{0.10} Al _{0.80})N	○	○	
57	(Ti _{0.15} Zr _{0.05} Al _{0.80})N	○	○	
58	(Ti _{0.15} Zr _{0.05} Al _{0.80})BCN	○	○	

注) *1 ---- 下層（基材側）皮膜の組成：(Ti_{0.1}Al_{0.9})BCN
 *2 ---- 表4での（注）*の内容と同様。

【0068】

【表16】

No	皮膜の組成、及び、層数* ¹	耐摩耗性 評価結果* ²	備考
51	(Ti _{0.4} Al _{0.6})N 単層	×	比較例
52	TiN 単層	×	
53	TiCN 単層	×	
54	(Ti _{0.80} Zr _{0.10} Al _{0.10})N 単層	○	比較例 (第1発 明例 M=Hf)
55	(Ti _{0.10} Zr _{0.80} Al _{0.10})N 単層	○	
56	(Ti _{0.10} Zr _{0.40} Al _{0.50})N 単層	○	
57	(Ti _{0.10} Zr _{0.10} Al _{0.80})N 単層	○	
58	(Ti _{0.20} Zr _{0.70} Al _{0.10})CN 単層	○	
59	下層:(Ti _{0.4} Al _{0.6})N 上層:(Ti _{0.80} Zr _{0.10} Al _{0.10})N の2層	◎	第2発明 例 M=Zr

注) *1 ---- 膜厚: 5 μm

*2 ---- 表4での(注)*の内容と同様。

【0069】

【表17】

No	膜* ¹ の厚み (μm)* ²	耐摩耗性評価結果* ³	備考
60	0.05	○	第2発明 例 M=Zr
61	0.1	◎	
62	1	◎	
63	5	◎	
64	10	◎	
65	20	◎	
66	25	○	

注) *1 ---- 下層:(Ti_{0.4}Al_{0.6})N、
上層:(Ti_{0.70}Zr_{0.20}Al_{0.10})Nの2層膜からなる膜
*2 ---- 2層膜の合計厚み
*3 ---- 表4での(注)*の内容と同様。

【0070】

【表18】

No	基 材* ¹	スクラッチ試験におけ る剥離臨界荷重 (N)	備考
67	SiAlON サーメット	2 N	第2発明 例 M=Zr
68		1 N	
69	超 硬 高速度鋼	7 N	第5発明 例
70		7 N	

注) *1 ---- 基材上の皮膜: 下層:(Ti_{0.4}Al_{0.6})N、
上層:(Ti_{0.70}Zr_{0.20}Al_{0.10})Nの2層膜からなる膜

【0071】

【表19】

No	アンダー コート* ¹	スクラッチ試験におけ る剥離臨界荷重 (N)	備考
71	なし	7 N	第2発明 例 M=Zr
72	Ti	10 N	
73	TiN	13 N	
74	TiCN	12 N	

注) *1 ---- アンダーコート上の皮膜: 下層:(Ti_{0.4}Al_{0.6})N、
上層:(Ti_{0.70}Zr_{0.20}Al_{0.10})Nの2層膜からなる膜

【0072】

【発明の効果】本発明に係る硬質皮膜は、耐熱性(高温 50 耐酸化性)に優れ、又、硬度が高く、そのため、従来の

TiN 皮膜、TiC 皮膜、TiCN皮膜、(Al,Ti)(N,C)系皮膜の

中で最も耐摩耗性に優れている (Al,Ti) (N,C) 系皮膜よりも耐摩耗性に優れ、高速切削の場合に対応可能な耐摩耗性を有し、従って、高速切削用工具基材の硬質皮膜として好適に用いることができ、切削速度の一層の高速化が図れるようになり、又、フライス加工等の加工に使用さ

フロントページの続き

(72)発明者 河田 和久
兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

れる工具や金型の耐摩耗性硬質皮膜として好適に用いることができ、それらの耐摩耗性の向上による工具性能や金型性能の向上及び寿命の向上が図れるようになるという効果を奏する。

(72)発明者 池田 貢基
兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内